

**THIS PAGE IS INSERTED BY OIPE SCANNING
AND IS NOT PART OF THE OFFICIAL RECORD**

Best Available Images

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

BLACK BORDERS

TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT

BLURRY OR ILLEGIBLE TEXT

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLORED PHOTOS HAVE BEEN RENDERED INTO BLACK AND WHITE

VERY DARK BLACK AND WHITE PHOTOS

UNDECIPHERABLE GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE THE BEST AVAILABLE
COPY. AS RESCANNING *WILL NOT*
CORRECT IMAGES, PLEASE DO NOT
REPORT THE IMAGES TO THE
PROBLEM IMAGE BOX.**

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 décembre 2001 (27.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/98221 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C03C 3/087, 4/02

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP01/06861

(22) Date de dépôt international : 14 juin 2001 (14.06.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00202125.1 19 juin 2000 (19.06.2000) EP

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
GLAVERBEL [BE/BE]; 166, chaussée de La Hulpe,
B-1170 Bruxelles (Watermael-Boitsfort) (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
FOGUENNE, Marc [BE/BE]; Glaverbel, Centre R.
& D., 2, rue de l'Aurore, B-6040 Jumet (BE). COSTER,
Dominique [BE/BE]; Glaverbel, Centre R. & D., 2, rue
de l'Aurore, B-6040 Jumet (BE). DELMOTTE, Laurent
[BE/BE]; Glaverbel, Centre R. & D., 2, rue de l'Aurore,
B-6040 Jumet (BE).

(74) Mandataires : LE VAGUERESE, Sylvain etc.; Glaver-
bel, Centre R. & D., Département Propriété Intellectuelle,
Rue de l'Aurore 2, B-6040 Jumet (BE).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet eurasien (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, TR).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US
seulement
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US
seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: COLOURED SODA-LIME GLASS

(54) Titre : VERRE SODO-CALCIQUE COLORE

(57) Abstract: The invention concerns a soda-lime glass. Said coloured glass contains at least 5 parts per million of Co by weight and 0.5 to 0.9 wt. % of Fe₂O₃ oxide. The amount of ferrous iron by weight of Fe²⁺ atoms relative to the total weight of iron atoms present in the glass ranges between 25 and 45 %. Said glass further comprises chromium and/or vanadium. The glass has a light transmission factor TLA4 ranging between 10 and 50 % and an energy transmission wavelength less than 491 nm. Said glass is particularly suited for producing blue-tinted glazing for motor vehicles.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à un verre sodo-calciue coloré. Ce verre contient au moins 5 parts par million en poids de Co et de 0,5 à 0,9 % en poids d'oxyde de Fe₂O₃. La quantité de fer ferreux en poids d'atomes de Fe²⁺ par rapport au poids total des atomes de fer présents dans le verre est comprise entre 25 et 45 %. Il contient en outre du chrome et/ou du vanadium. Le verre présente une transmission lumineuse TLA4 comprise entre 20 et 60%, une transmission énergétique TE4 comprise entre 10 et 50 % et une longueur d'onde en transmission inférieure à 491 nm. Ce verre convient particulièrement pour former des vitrages de teinte bleue pour les véhicules automobiles.

WO 01/98221 A1

Verre sodo-calcique coloré

La présente invention se rapporte à un verre sodo-calcique coloré.

Du verre sodo-calcique peut être clair ou coloré, par exemple vert, gris ou bleu en transmission.

5 L'expression "verre sodo-calcique" est utilisée ici dans le sens large et concerne tout verre qui contient les constituants suivants (pourcentages en poids):

	SiO ₂	60 à 75 %
	Na ₂ O	10 à 20 %
10	CaO	0 à 16 %
	K ₂ O	0 à 10 %
	MgO	0 à 10 %
	Al ₂ O ₃	0 à 5 %
	BaO	0 à 2 %
15	BaO + CaO + MgO	10 à 20 %
	K ₂ O + Na ₂ O	10 à 20 %.

20 Ce type de verre trouve un très large usage dans le domaine des vitrages pour l'automobile ou le bâtiment, par exemple. On le fabrique couramment sous forme de ruban par le procédé de flottage. Un tel ruban peut être découpé en feuilles qui peuvent ensuite être bombées ou subir un traitement de renforcement des propriétés mécaniques, par exemple, une trempe thermique.

Il est en général nécessaire de rapporter les propriétés optiques à un illuminant standard. Dans la présente description, on utilise 2 illuminants standards: l'illuminant C et l'illuminant A définis par la Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E.). L'illuminant C représente la lumière du jour moyenne ayant une température de couleur de 6700 K. Cet illuminant est surtout utile pour évaluer les propriétés optiques des vitrages destinés au bâtiment. L'illuminant A représente le rayonnement d'un radiateur de Planck à une température d'environ 2856 K. Cet illuminant figure la lumière émise par des phares de voiture et est surtout destiné à évaluer les propriétés optiques des vitrages destinés à l'automobile.

La Commission Internationale de l'Eclairage a également publié

un document intitulé "Colorimétrie, Recommandations Officielles de la C.I.E." (mai 1970) qui décrit une théorie selon laquelle les coordonnées colorimétriques pour la lumière de chaque longueur d'onde du spectre visible sont définies de manière à pouvoir être représentées sur un diagramme ayant des axes orthogonaux x et y, appelé diagramme trichromatique C.I.E. 1931. Ce diagramme trichromatique montre le lieu représentatif de la lumière de chaque longueur d'onde (exprimée en nanomètres) du spectre visible. Ce lieu est appelé "spectrum locus" et la lumière dont les coordonnées se placent sur ce spectrum locus est dite posséder 100 % de pureté d'excitation pour la longueur d'onde appropriée. Le spectrum locus est fermé par une ligne appelée ligne des pourpres qui joint les points du spectrum locus dont les coordonnées correspondent aux longueurs d'onde 380 nm (violet) et 780 nm (rouge). La surface comprise entre le spectrum locus et la ligne des pourpres est celle disponible pour les coordonnées trichromatiques de toute lumière visible. Les coordonnées de la lumière émise par l'illuminant C par exemple, correspondent à $x = 0,3101$ et $y = 0,3162$. Ce point C est considéré comme représentant de la lumière blanche et de ce fait a une pureté d'excitation égale à zéro pour toute longueur d'onde. Des lignes peuvent être tirées depuis le point C vers le spectrum locus à toute longueur d'onde désirée et tout point situé sur ces lignes peut être défini non seulement par ses coordonnées x et y, mais aussi en fonction de la longueur d'onde correspondant à la ligne sur laquelle il se trouve et de sa distance depuis le point C rapportée à la longueur totale de la ligne de longueur d'onde. Dès lors, la teinte de la lumière transmise par une feuille de verre coloré peut être décrite par sa longueur d'onde dominante (λ_D) et sa pureté d'excitation (P) exprimée en pour-cent.

Les coordonnées C.I.E. de lumière transmise par une feuille de verre coloré dépendront non seulement de la composition du verre mais aussi de son épaisseur. Dans la présente description, ainsi que dans les revendications, toutes les valeurs de la pureté d'excitation P et de la longueur d'onde dominante λ_D de la lumière transmise sont calculées à partir des transmissions spécifiques internes spectrales (TSI_λ) d'une feuille de verre de 5 mm d'épaisseur avec l'illuminant C sous un angle d'observation solide de 2° . La transmission spécifique interne spectrale d'une feuille de verre est régie uniquement par l'absorption du verre et peut être exprimée par la loi de Beer-Lambert:

$TSI_\lambda = e^{-EA_\lambda}$ où A_λ est le coefficient d'absorption du verre (en cm^{-1}) à la longueur d'onde considérée et E l'épaisseur du verre (en cm). En première approximation, TSI_λ peut également être représenté par la formule

$$(I_3 + R_2) / (I_1 - R_1)$$

où I_1 est l'intensité de la lumière visible incidente à une première face de la
5 feuille de verre, R_1 est l'intensité de la lumière visible réfléchie par cette face, I_3
est l'intensité de la lumière visible transmise à partir de la seconde face de la
feuille de verre et R_2 est l'intensité de la lumière visible réfléchie vers l'intérieur
de la feuille par cette seconde face.

L'indice de rendu d'une couleur, exprimé par un nombre
10 compris entre 1 et 100, traduit l'écart entre une couleur et la perception qu'en
a un observateur lorsqu'il la regarde à travers un écran transparent coloré. Plus
cet écart est important, plus l'indice de rendu de la couleur en question sera
faible. Pour une longueur d'onde λ_D constante, lorsque la pureté de couleur du
15 verre augmente, l'indice de rendu d'une couleur perçue au travers de ce verre
diminue. L'indice de rendu des couleurs est calculé selon la norme EN 410, qui
définit un indice moyen de rendu des couleurs (I_c). L'indice I_c utilisé ci-après est
calculé pour un verre de 4mm d'épaisseur.

Dans la description qui suit ainsi que dans les revendications, on
utilise encore:

20 - la transmission lumineuse totale pour l'illuminant A
(TLA), mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TLA4) sous un angle
d'observation solide de 2°. Cette transmission totale est le résultat de
l'intégration entre les longueurs d'onde de 380 et 780 nm de l'expression: $\sum T_\lambda \cdot E_\lambda \cdot S_\lambda / \sum E_\lambda \cdot S_\lambda$ dans laquelle T_λ est la transmission à la longueur d'onde λ , E_λ
25 est la distribution spectrale de l'illuminant A et S_λ est la sensibilité de l'oeil
humain normal en fonction de la longueur d'onde λ .

- la transmission énergétique totale (TE), mesurée pour
une épaisseur de 4 mm (TE4). Cette transmission totale est le résultat de
l'intégration entre les longueurs d'onde 300 et 2500 nm de l'expression: $\sum T_\lambda \cdot E_\lambda$
30 / $\sum E_\lambda$. La distribution énergétique E_λ est la distribution énergétique spectrale
du soleil à 30° au dessus de l'horizon, avec une masse d'air égale à 2 et une
inclinaison du vitrage de 60° par rapport à l'horizontale. Cette distribution,
appelée "distribution de Moon", est définie dans la norme ISO 9050.

- la sélectivité (SE), mesurée par le rapport de la
35 transmission lumineuse totale pour l'illuminant A et de la transmission
énergétique totale (TLA/TE).

- la transmission totale dans l'ultraviolet, mesurée pour
une épaisseur de 4 mm (TUV4). Cette transmission totale est le résultat de

l'intégration entre 280 et 380 nm de l'expression: $\Sigma T_{\lambda} \cdot U_{\lambda} / \Sigma U_{\lambda}$, dans laquelle U_{λ} est la distribution spectrale du rayonnement ultraviolet ayant traversé l'atmosphère, déterminée dans la norme DIN 67507.

- Le rapport Fe^{2+}/Fe total, parfois appelé rapport rédox, qui représente la valeur du rapport en poids d'atome de Fe^{2+} par rapport au poids total des atomes de fer présents dans le verre et qui s'obtient par la formule:

$$Fe^{2+}/Fe_{total} = [24.4495 \times \log (92/\tau_{1050})] / t_{Fe_2O_3}$$

- où τ_{1050} représente la transmission spécifique interne du verre de 5 mm à la longueur d'onde de 1050 nm. $t_{Fe_2O_3}$ représente la teneur totale en fer exprimée sous forme d'oxyde Fe_2O_3 et mesurée par fluorescence X.

Du verre coloré peut être utilisé dans des applications architecturales ainsi que comme vitrages de voitures de chemin de fer et véhicules automobiles. En application architecturale, des feuilles de verre de 4 à 6 mm d'épaisseur seront généralement utilisées alors que dans le domaine automobile des épaisseurs de 1 à 5 mm sont couramment employées, en particulier pour la réalisation de vitrages monolithiques et des épaisseurs comprises entre 1 et 3 mm dans le cas de vitrages feuilletés, notamment de pare-brise, deux feuilles de verre de cette épaisseur étant alors solidarisées au moyen d'un film intercalaire, généralement en polyvinyl butyral (PVB).

Un des objets de l'invention est de réaliser un verre sodocalcique comprenant du fer, du cobalt ainsi que du chrome et/ou du vanadium, qui combine des propriétés optiques et énergétiques, en particulier une coloration esthétiquement appréciée et une faible transmission énergétique, qui conviennent particulièrement mais non exclusivement dans le domaine des vitrages pour véhicules automobiles.

L'invention procure un verre sodocalcique coloré dont la composition comprend :

- du fer en une quantité qui, exprimée en poids d'oxyde Fe_2O_3 par rapport au poids total de verre, est comprise entre 0,5 et 0,9% (quantité de fer total),
- du fer ferreux en une quantité qui, exprimée en poids d'atomes de Fe^{2+} par rapport au poids total des atomes de fer présents dans le verre, est comprise entre 25 et 45% (rapport Fe^{2+}/Fe total),
- du cobalt en une quantité qui, exprimée en poids de Co par rapport au poids total de verre est d'au moins 5 parts par million,
- du chrome et/ou du vanadium

et le verre présente:

- une transmission lumineuse, mesurée sous illuminant A et calculée pour une épaisseur de 4 mm, comprise entre 20 et 60% (TLA4),
- une transmission énergétique, mesurée selon la distribution Moon et calculée pour une épaisseur de 4 mm, comprise entre 10 et 50% (TE4)
- 5 - une longueur d'onde dominante en transmission λ_D inférieure à 491 nm.

On a trouvé qu'un tel verre permet de répondre aux considérations à la fois esthétiques et énergétiques souhaitées commercialement. En particulier dans le domaine des véhicules automobiles un verre coloré selon l'invention peut présenter une teinte bleue, ayant une
10 longueur d'onde en transmission inférieure à 491 nm, appréciée des constructeurs automobiles et une transmission énergétique basse permettant de limiter l'échauffement intérieur du véhicule.

La présence d'au moins un parmi les composants chrome et vanadium, associées aux critères de composition concernant le fer et le cobalt,
15 permettent de réaliser un verre dont la longueur d'onde en transmission, la transmission lumineuse et la transmission énergétique répondent aux actuels critères esthétiques et énergétiques notamment des constructeurs de véhicules automobiles.

Du fer est présent dans la plupart des verres existant sur le
20 marché, en particulier dans les verres colorés. La présence de Fe^{3+} confère au verre une légère absorption de la lumière visible de faible longueur d'onde (410 et 440 nm) et une très forte bande d'absorption dans l'ultraviolet (bande d'absorption centrée sur 380 nm), tandis que la présence d'ions Fe^{2+} provoque une forte absorption dans l'infrarouge (bande d'absorption centrée sur 1050
25 nm). La présence de Fe^{3+} procure au verre une légère coloration jaune, généralement jugée peu agréable, tandis que les ions ferreux Fe^{2+} donnent une coloration bleu vert prononcée. Une forte concentration en Fe^{2+} dans le verre permet donc de diminuer la transmission énergétique TE et de procurer une coloration agréable. Toutefois, la présence de fer dans le bain de verre en
30 fusion provoque une absorption du rayonnement infrarouge qui peut faire obstacle à la diffusion de chaleur dans le four de fabrication du verre et donc rendre cette fabrication plus difficile. De plus quand la concentration en fer augmente, la transmission lumineuse du verre diminue.

D'autre part, la présence de cobalt a tendance à conférer une
35 coloration bleu intense au verre.

La présence de Cr^{III} a tendance à conférer au verre une coloration vert clair tandis que la présence de Cr^{VI} provoque une bande d'absorption très intense à 365 nm et une coloration jaune du verre.

La présence de vanadium tend à conférer au verre une teinte verte.

Les propriétés énergétiques et optiques d'un verre, en particulier sa couleur, sa transmission lumineuse et sa transmission énergétique résultent d'une interaction complexe entre ses composants. Le comportement des composants du verre dépend de leur état rédox et donc de la présence d'autres composants qui peuvent influencer cet état rédox.

On a trouvé que le verre tel que défini dans les revendications permet de répondre aux critères esthétiques (couleur) et opto-énergétiques (transmission lumineuse et transmission énergétique) par un contrôle aisé de sa composition en termes de fer, cobalt ainsi que chrome et/ou vanadium.

De préférence, la quantité de fer total est inférieure ou égale à 0,89%, de préférence inférieure ou égale à 0,88%. Ceci permet de faciliter la transition de la fabrication du verre clair vers la fabrication de verre coloré.

De préférence, la quantité de fer total est d'au moins 0,7% ou encore au moins 0,75%. Ceci favorise l'obtention d'une faible TE et d'une couleur agréable à l'oeil.

Pour réaliser un verre dont la couleur est souhaitable commercialement car jugée agréable à l'oeil, on a trouvé qu'il est préférable que le verre réponde à un ou plusieurs des critères suivants:

- de préférence, la quantité de cobalt est inférieure ou égale à 300 parts par million. Une quantité trop élevée de cobalt peut nuire à la sélectivité.
- avantageusement, la quantité de cobalt est comprise entre 20 et 200 parts par million, de préférence entre 60 et 120 parts par million, par exemple entre 60 et 110 parts par million.
- de préférence, la quantité de chrome, exprimée en poids de Cr_2O_3 par rapport au poids total de verre, est supérieure à 5 parts par million, 10 parts par million, et même 20 parts par million. Avantageusement, la quantité de chrome est supérieure à 50 parts par million.
- avantageusement, la quantité de chrome est inférieure ou égale à 300 parts par million, de préférence inférieure ou égale à 250 parts par million, en particulier inférieure à 220 parts par million.
- de préférence le verre comprend du vanadium en une quantité qui, exprimée en poids de V_2O_5 par rapport au poids total de verre est supérieure à 20 parts par million. Par exemple, elle est comprise entre 50 et 500 parts par million.

Dans les formes particulières de l'invention où le verre coloré

contient du vanadium, celui-ci est de préférence présent en une quantité d'au moins 20 parts par million de vanadium exprimé en poids de V_2O_5 par rapport au poids total de verre. En présence d'une telle quantité de vanadium, la présence de chrome dans le verre n'est pas indispensable pour obtenir les caractéristiques souhaitées de propriétés optiques et énergétiques.

Cependant de préférence le verre coloré selon l'invention comprend une quantité de vanadium inférieure à 20 parts par million. Dans ce cas la présence de chrome dans le verre est indispensable pour réaliser l'invention.

En variante, le verre coloré selon l'invention comprend à la fois du chrome et du vanadium, par exemple 3 parts par million de chrome et 5 parts par million de vanadium.

La transmission lumineuse TLA4 peut être comprise entre 20 et 60%, avantageusement comprise entre 25 et 55%, de préférence comprise entre 38 et 52%. Ceci rend le verre coloré selon l'invention bien adapté à une utilisation par exemple en tant que vitrage de véhicules automobiles, notamment comme vitrage latéral ou comme lunette arrière. Par exemple la TLA4 peut être comprise entre 40 et 48%.

Il est souhaitable que le verre coloré présente une transmission énergétique TE4 comprise entre 10 et 50%, avantageusement comprise entre 15 et 40%, de préférence comprise entre 22 et 34%. Une faible transmission énergétique permet de limiter, en période d'ensoleillement, l'échauffement du volume intérieur délimité par le verre, tel qu'un bâtiment ou un véhicule automobile.

Pour une variante plus foncée du verre coloré, la TLA4 est comprise entre 20 et 40% et de préférence entre 25 et 35%. Dans ce cas, la TE4 varie entre 10 et 30%, de préférence entre 15 et 25%.

De préférence le verre présente une sélectivité supérieure à 1,2, de préférence supérieure à 1,35. Une sélectivité élevée est avantageuse tant pour les applications automobiles qu'architecturales car elle permet de limiter l'échauffement lié au rayonnement solaire et donc d'accroître le confort thermique des occupants du véhicule ou du bâtiment tout en procurant un éclairage naturel élevé et une visibilité au travers du vitrage.

En ce qui concerne la couleur du verre selon l'invention, il est souhaitable que sa longueur d'onde dominante en transmission λ_D soit inférieure ou égale à 490 nm. Ceci correspond à un verre dont la couleur en transmission est généralement qualifiée de bleue, qui apparaît agréable à l'oeil humain et qui est très appréciée commercialement, notamment pour des

vitrages de véhicules automobiles. Il est avantageux que le verre présente une λ_D comprise entre 482 et 488nm.

De préférence, la pureté d'excitation en transmission du verre selon l'invention est supérieure à 5%, de préférence supérieure à 10% ou même à 12%. Ceci correspond à une teinte marquée, souhaitée commercialement. Il est spécialement préféré que la pureté soit comprise entre 15 et 25%.

De préférence, le verre selon l'invention possède un indice moyen de rendu des couleurs (I_c) qui répond à l'équation suivante:

$I_c > -0.59P + 81$ où P est la valeur absolue (hors pourcentage) de la pureté. De préférence, l'indice moyen de rendu des couleurs répond à l'équation:

$$I_c > -0.59P + 84.$$

Pour une pureté donnée du verre, un tel indice traduit une très faible distorsion des couleurs telles que perçues par un observateur à travers une feuille dudit verre.

Une valeur élevée de l'indice moyen de rendu des couleurs traduit le fait qu'un observateur aura une perception naturelle de son environnement vu à travers une feuille de verre coloré selon l'invention.

Cet avantage est particulièrement apprécié commercialement. En effet, la vision au travers de certains autres verres colorés existant sur le marché est marquée par une déformation des couleurs jugée désagréable par les utilisateurs: en particulier quand l'environnement et les personnes vues au travers de ces verres apparaissent jaunâtres.

Le verre coloré selon l'invention présente de préférence une transmission totale dans l'ultraviolet TUV4 inférieure à 30%. Ceci permet de limiter la décoloration inesthétique des objets, placés à l'intérieur des volumes délimités par les vitrages selon l'invention, sous l'effet du rayonnement solaire ultraviolet.

De préférence le verre contient moins de 2%, de préférence moins de 1% de titane, exprimée en poids de TiO_2 par rapport au poids total de verre, ou même moins de 0,1%. Une quantité élevée de TiO_2 risque de conférer une coloration jaune qui n'est pas souhaitée. Dans certains cas du TiO_2 ne sera contenu dans le verre que suite à la présence d'impuretés, sans ajout délibéré.

Il est souhaitable que le verre selon l'invention contienne moins de 2% de préférence moins de 1% de cérium, exprimé en poids de CeO_2 par rapport au poids total de verre. Le verre selon l'invention peut contenir moins

de 0.1% de cérium. Le cérium a tendance à entraîner un déplacement de la longueur d'onde dominante vers le vert et le jaune, ce qui va à l'encontre de la teinte préférée. En outre le cérium est un composant très onéreux.

Avantageusement, le verre selon l'invention contient moins de
5 200 parts par million, de préférence moins de 100 parts par million, de nickel, exprimée en poids de NiO par rapport au poids total de verre. La présence de nickel peut nuire à la sélectivité du verre qui le contient car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine de l'infrarouge ce qui conduit à une valeur de transmission énergétique importante. De plus, il procure une coloration jaune
10 au verre. En outre la présence de nickel peut provoquer des difficultés de fabrication du verre (formation de sulfures, inclusions de nickel dans le verre).

Avantageusement, le verre selon l'invention contient moins de
1500 parts par million, de préférence moins de 500 parts par million, de manganèse exprimé en poids de MnO_2 par rapport au poids total de verre. Le
15 manganèse sous forme MnO_2 présente un caractère oxydant qui peut modifier l'état rédox du fer et induire une nuance verte.

De préférence, le verre selon l'invention contient plus de 2% en poids d'oxyde magnésium MgO par rapport au poids total de verre. La présence de magnésium est favorable à la fusion des constituants lors de
20 l'élaboration du verre.

Avantageusement, le verre selon l'invention contient moins de
30 parts par million de sélénium, de préférence moins de 10 parts par million en poids de Se par rapport au poids total de verre. La présence de sélénium peut conférer au verre une coloration rose ou rouge qui n'est pas souhaitée.

25 Il est souhaitable que le verre ne contienne pas de composés fluorés ou du moins que ceux-ci ne représentent pas plus de 0,2% en poids de F par rapport au poids du verre. En effet, ces composés entraînent des rejets de four nuisibles à l'environnement et sont de plus corrosifs pour les matériaux réfractaires qui tapissent l'intérieur du four de fabrication.

30 Le verre coloré selon l'invention forme de préférence un vitrage pour véhicule automobile. Il peut par exemple être avantageusement utilisé en tant que vitre latérale ou en tant que lunette arrière de véhicule.

Le verre selon l'invention peut être revêtu d'une couche. Par exemple il peut s'agir d'une couche d'oxydes métalliques réduisant son
35 échauffement par le rayonnement solaire et par conséquent celui de l'habitacle d'un véhicule utilisant un tel verre comme vitrage.

Les verres selon la présente invention peuvent être fabriqués par des procédés traditionnels. En tant que matières premières, on peut utiliser des

matières naturelles, du verre recyclé, des scories ou une combinaison de ces matières. Les constituants du verre ne sont pas nécessairement ajoutés dans la forme indiquée, mais cette manière de donner les quantités des composants, en équivalents dans les formes indiquées, répond à la pratique courante. En
5 pratique, le fer est généralement ajouté sous forme de potée, le cobalt sous forme de sulfate hydraté, tel que $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le chrome sous forme de bichromate tel que $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Le cérium est souvent introduit sous forme d'oxyde ou de carbonate, le vanadium, sous forme d'oxyde ou de vanadate de sodium. Le sélénium, lorsqu'il est présent, peut être introduit sous
10 forme élémentaire ou sous forme de sélénite tel que Na_2SeO_3 ou ZnSeO_3 .

D'autres composants sont parfois présents à cause d'impuretés dans les matières premières utilisées pour fabriquer le verre selon l'invention que ce soit dans les matières naturelles, dans le verre recyclé ou dans les scories, de plus en plus utilisées, mais lorsque ces impuretés ne confèrent pas
15 au verre des propriétés se situant hors des limites définies ci-dessus, ces verres sont considérés comme conformes à la présente invention.

La présente invention sera illustrée par les exemples suivants:

Exemples 1 à 75

Le tableau I donne à titre indicatif et non limitatif la composition
20 de base du verre. Il est bien entendu qu'un verre possédant les mêmes propriétés optiques et énergétiques peut être obtenu avec une composition de base ayant des quantités d'oxydes comprises dans les gammes de pourcentages en poids données au début de la présente description.

Les verres selon les exemples contiennent moins de 1% en poids
25 de TiO_2 , moins de 0,1% de CeO_2 , moins de 100 parts par million (ppm) de NiO , moins de 500 ppm MnO_2 , moins de 30 ppm Se, plus de 2% MgO . Ils ont un indice moyen de rendu des couleurs I_c à 4mm supérieur à $(-0.59P+81)$. La valeur précise de I_c est mentionnée chaque fois que disponible.

Sauf indication contraire, les verres selon les exemples
30 contiennent moins de 10 ppm V_2O_5 .

Tableau I:

ANALYSE verre de base

SiO_2	71,5 à 71,9%
Al_2O_3	0,8%
CaO	8,8%
MgO	4,2%
Na_2O	14,1%
K_2O	0,1%

SO₃ 0,05 à 0,45%

Les tableaux suivants donnent les concentrations des composants, les propriétés optiques et énergétiques de verres selon l'invention. Les concentrations sont déterminées par fluorescence X du verre et converties en l'espèce moléculaire indiquée.

5 La valeur de la transmission lumineuse T_x du verre produit à une épaisseur x peut être convertie en une valeur de transmission lumineuse T_y à une épaisseur y par la formule suivante:

$$T_y = (1 - \rho)^2 \left[\frac{T_x}{(1 - \rho)^2} \right]^{\frac{y}{x}} \text{ avec } \rho = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \text{ et } n=1.5$$

Tableaux II-XIV :

exemple	n°1	n°2	n°3	n°4	n°5	n°6
Fe ²⁺ /FeTot (%)	36,28	34,26	33,20	27,02	40,00	25,35
FeO (%)	0,24	0,23	0,22	0,19	0,30	0,18
Fe ₂ O ₃ (%)	0,726	0,731	0,747	0,766	0,825	0,774
V ₂ O ₅ (ppm)			36		120	
Co (ppm)	107	66	113	111	91	73
Cr ₂ O ₃ (ppm)	208	232	53	44	40	49
x	0,2516	0,2679	0,2494	0,2541	0,2547	0,2695
y	0,2844	0,3059	0,271	0,2753	0,2910	0,295
Lambda nm	484,1	488	481,4	481,6	485,3	484,4
P (%)	24,6	16,5	27	24,8	22,8	17
TLA 4mm (%)	41,2	49,2	43,9	44,7	43,5	53,5
TE 4mm (%)	30,9	34,3	33,8	36,8	29,1	40,8
T uvt 4mm (%)	19,3	19,2	20,8	17,9	18,8	18,8
Selectivité	1,33	1,43	1,30	1,21	1,5	1,31
Ic	71,8	77,2	73,9	76,2		81,5

exemple	n°7	n°8	n°9	n°10	n°11	n°12
Fe ²⁺ /FeTot (%)	26,30	31,77	31,92	40	31,55	33,13
FeO (%)	0,19	0,23	0,24	0,30	0,25	0,27
Fe ₂ O ₃ (%)	0,79	0,792	0,843	0,825	0,892	0,897
V ₂ O ₅ (ppm)				240		
Co (ppm)	113	71	86	91	48	91
Cr ₂ O ₃ (ppm)	240	49	134	0	138	154
x	0,2567	0,2652	0,2606	0,2549	0,2751	0,2576
y	0,2888	0,2929	0,2928	0,2899	0,3139	0,2919
Lambda nm	484,5	484,5	485,1	485,0	490,2	485,2
P (%)	22,3	18,8	20,5	22,9	13,2	21,7
TLA 4mm (%)	42,6	51,2	45,8	43,5	52,2	43,3
TE 4mm (%)	35	35,9	32,3	29,2	33,3	29,7
T uvt 4mm (%)	18	19	16,8	18,5	14,4	15,3
Selectivité	1,22	1,43	1,42	1,49	1,57	1,46
Ic	74,3	79,2	76		79,9	74,2

exemple	n°13	n°14	n°15	n°16	n°17
Fe ²⁺ /FeTot (%)	38	37,90	44,78	38,32	44,91
FeO (%)	0,28	0,29	0,32	0,29	0,33
Fe ₂ O ₃ (%)	0,8250	0,853	0,801	0,852	0,818
SO ₃ (%)		0,087	0,048	0,097	0,062
Co (ppm)	95	89	68	81	72
V ₂ O ₅ (ppm)	240			482	648
Cr ₂ O ₃ (ppm)	0	120	98	147	137
x	0,2550	0,2605	0,2569	0,2612	0,2562
y	0,2890	0,2968	0,2951	0,3004	0,2967
Lambda nm	484,8	486,1	486,1	487	486,5
P (%)	22,9	20,12	21,62	19,5	21,71
TLA 4mm (%) (1)	43,39	44,58	42,74	43,4	41,85
TE 4mm (%) (1)	29,97	28,9	26,52	28,13	25,64
T uvt 4mm (%)	18,25	14,1	14,28	12,41	13,82
Selectivité	1,45	1,54	1,61	1,54	1,63
Ic					

exemple	n°18	n°19	n°20	n°21	n°22	n°23
Fe ₂ O ₃ (%)	0,7	0,75	0,8	0,85	0,7	0,75
Co (ppm)	80	70	65	60	80	70
V ₂ O ₅ (ppm)						
Cr ₂ O ₃ (ppm)	232	210	180	230	232	210
FeO (%)	0,2394	0,2565	0,2736	0,2907	0,2646	0,2835
Fe ²⁺ /FeTot (%)	38	38	38	38	42	42
x	0,2598	0,2630	0,2642	0,2666	0,2565	0,2596
y	0,2961	0,3008	0,3025	0,3095	0,2939	0,2987
TLA 4mm (%)	45,77	46,90	47,20	46,88	44,20	45,33
TE 4mm (%)	31,77	31,23	30,40	29,12	29,16	28,61
T uvt 4mm (%)	20,05	18,75	17,47	16,36	20,06	18,76
Selectivité	1,44	1,50	1,55	1,61	1,52	1,58
Lambda (nm)	486,0	486,9	487,3	489,1	485,8	486,7
P (%)	20,4	18,8	18,2	16,7	21,9	20,2

exemple	n°24	n°25	n°26	n°27	n°28	n°29
Fe ₂ O ₃ (%)	0,8	0,85	0,7	0,75	0,8	0,85
Co (ppm)	65	60	105	90	90	80
V ₂ O ₅ (ppm)						
Cr ₂ O ₃ (ppm)	180	230	110	150	180	220
FeO (%)	0,3024	0,3213	0,2268	0,2430	0,2592	0,2754
Fe ²⁺ /FeTot (%)	42	42	36	36	36	36
x	0,2609	0,2632	0,2513	0,2571	0,2574	0,2615
y	0,3003	0,3074	0,2783	0,2898	0,2930	0,3019
TLA 4mm (%)	45,63	45,31	42,86	44,38	43,33	43,97
TE 4mm (%)	27,79	26,51	32,47	31,89	30,40	29,49
T uvt 4mm (%)	17,48	16,37	19,68	18,47	17,36	16,20
Selectivité	1,64	1,71	1,32	1,39	1,43	1,49
Lambda (nm)	487,0	488,7	482,8	484,7	485,5	487,4
P (%)	19,6	18,1	25,5	22,1	21,6	19,3

exemple	n°30	n°31	n°32	n°33	n°34	n°35
Fe ₂ O ₃ (%)	0,88	0,85	0,82	0,8	0,81	0,6
Co (ppm)	95	75	85	95	105	130
V ₂ O ₅ (ppm)						253
Cr ₂ O ₃ (ppm)	105	50	235	185	171	110
FeO (%)	0,3406	0,3443	0,3321	0,2952	0,2843	0,1728
Fe ²⁺ /FeTot (%)	43	45	45	41	39	32
x	0,2484	0,2534	0,2525	0,2515	0,2493	0,2475
y	0,2834	0,2881	0,2949	0,2881	0,2834	0,2677
TLA 4mm (%)	39,01	42,66	39,93	40,45	39,43	42,37
TE 4mm (%)	23,83	24,91	23,99	26,78	27,27	36,25
T uvt 4mm (%)	15,38	15,81	17,00	17,43	17,24	19,15
Selectivité	1,64	1,71	1,66	1,51	1,45	1,17
Lambda (nm)	484,3	484,8	486,4	485,0	484,2	480,9
P (%)	25,9	23,6	23,2	24,3	25,6	28,1

exemple	n°36	n°37	n°38	n°39	n°40	n°41
Fe ₂ O ₃ (%)	0,7	0,8	0,62	0,68	0,82	0,62
Co (ppm)	145	158	115	123	95	85
V ₂ O ₅ (ppm)	52	480	852	942	483	852
Cr ₂ O ₃ (ppm)	231	15	52	87	158	52
FeO (%)	0,1890	0,2016	0,1730	0,1897	0,2214	0,1786
Fe ²⁺ /FeTot (%)	30	28	31	31	30	32
x	0,2439	0,2399	0,2565	0,2544	0,2633	0,2666
y	0,2691	0,2568	0,2801	0,2810	0,2978	0,2948
TLA 4mm (%)	38,61	35,78	43,56	40,61	44,62	48,45
TE 4mm (%)	33,56	32,04	36,82	34,40	33,41	38,08
T uvt 4mm (%)	17,66	13,93	17,02	15,55	13,26	16,78
Selectivité	1,15	1,12	1,18	1,18	1,34	1,27
Lambda (nm)	481,8	479,9	482,4	482,9	486,1	484,8
P (%)	29,2	32,1	23,4	24,0	19,0	18,1

exemple	n°42	n°43	n°44	n°45	n°46	n°47
Fe ₂ O ₃ (%)	0,7	0,852	0,825	0,72	0,88	0,62
Co (ppm)	65	72	95	112	98	125
V ₂ O ₅ (ppm)	8		240	389	625	12
Cr ₂ O ₃ (ppm)	198	215	0	125	242	238
FeO (%)	0,1922	0,2147	0,30	0,2203	0,2851	0,1841
Fe ²⁺ /FeTot (%)	30,5	28	40	34	36	33
x	0,2719	0,2711	0,2535	0,2530	0,2590	0,2488
y	0,3065	0,3088	0,2879	0,2813	0,3020	0,2757
TLA 4mm (%)	52,89	50,08	42,84	42,25	39,64	42,32
TE 4mm (%)	38,60	35,70	28,9	32,66	27,03	34,99
T uvt 4mm (%)	17,04	13,58	18,54	15,91	11,75	19,49
Selectivité	1,37	1,40	1,48	1,29	1,47	1,21
Lambda (nm)	487,9	488,7	484,7	483,2	487,5	482,5
P (%)	15,0	15,1	23,6	24,5	20,2	26,7

exemple	n°48	n°49	n°50	n°51	n°52	n°53
Fe ₂ O ₃ (%)	0,69	0,82	0,55	0,69	0,88	0,63
Co (ppm)	95	94	87	85	62	114
V ₂ O ₅ (ppm)	357			275		
Cr ₂ O ₃ (ppm)	69	210	123		175	234
FeO (%)	0,2360	0,2731	0,1708	0,2329	0,3049	0,2381
Fe ²⁺ /FeTot (%)	38	37	34,5	37,5	38,5	42
x	0,2550	0,2557	0,2599	0,2576	0,2654	0,2452
y	0,2828	0,2918	0,2846	0,2824	0,3062	0,2762
TLA 4mm (%)	44,70	43,23	50,50	47,47	47,58	40,64
TE 4mm (%)	32,29	29,28	38,97	33,77	28,97	29,59
T uvt 4mm (%)	16,44	14,52	20,61	16,40	12,78	19,21
Selectivité	1,38	1,48	1,30	1,41	1,64	1,37
Lambda (nm)	483,3	485,4	483,0	482,8	488,2	483,2
P (%)	23,6	22,4	21,6	22,7	17,4	27,9

exemple	n°54	n°55	n°56	n°57	n°58	n°59
Fe ₂ O ₃ (%)	0,75	0,87	0,6	0,69	0,85	0,61
Co (ppm)	99	135	78	117	104	78
V ₂ O ₅ (ppm)			359	482	152	102
Cr ₂ O ₃ (ppm)	210	52		198	212	
FeO (%)	0,2633	0,3210	0,2052	0,2298	0,3213	0,2361
Fe ²⁺ /FeTot (%)	39	41	38	37	42	43
x	0,2524	0,2349	0,2605	0,2504	0,2487	0,2548
y	0,2866	0,2593	0,2847	0,2826	0,2868	0,2789
TLA 4mm (%)	42,70	34,89	49,69	39,79	38,51	48,41
TE 4mm (%)	29,50	23,64	36,14	30,61	24,36	32,97
T uvt 4mm (%)	16,21	13,35	18,26	16,60	13,56	18,64
Selectivité	1,45	1,48	1,37	1,30	1,58	1,47
Lambda (nm)	484,5	481,2	482,9	483,9	485,0	482,4
P (%)	24,1	33,6	21,4	25,3	25,4	24,1

exemple	n°60	n°61	n°62	n°63
Fe ₂ O ₃ (%)	0,75	0,85	0,875	0,825
Co (ppm)	63	58	87	95
V ₂ O ₅ (ppm)		25		
Cr ₂ O ₃ (ppm)	85	185	180	120
FeO (%)	0,2768	0,2984	0,28	0,28
Fe ²⁺ /FeTot (%)	41	39	35	38
x	0,2621	0,2668	0,2608	0,2551
y	0,2953	0,3083	0,3049	0,2940
TLA 4mm (%)	49,24	48,41	43,70	43,06
TE 4mm (%)	31,21	29,60	29,94	29,59
T uvt 4mm (%)	15,65	13,42	17,07	18,90
Selectivité	1,58	1,64	1,46	1,46
Lambda (nm)	485,5	488,7	488,2	486,0
P (%)	19,7	16,7	19,2	22,4

exemple	n°64	n°65	n°66	n°67	n°68
Fe ₂ O ₃ (%)	0,825	0,825	0,825	0,8	0,85
Co (ppm)	95	95	95	86	82
V ₂ O ₅ (ppm)					
Cr ₂ O ₃ (ppm)	80	80	50	40	60
FeO (%)	0,28	0,30	0,30	0,29	0,30
Fe ²⁺ /FeTot (%)	38	40	40	40	39
x	0,2546	0,2531	0,2527	0,2558	0,2580
y	0,2913	0,2902	0,2881	0,2914	0,2965
TLA 4mm (%)	43,43	42,88	43,16	45,26	45,06
TE 4mm (%)	29,83	28,76	28,94	30,27	29,53
T uvt 4mm (%)	18,87	19,16	19,14	19,70	18,17
Selectivité	1,46	1,49	1,49	1,50	1,53
lambda (nm)	485,4	485,3	484,9	485,3	486,3
pureté (%)	22,8	23,5	23,9	22,4	21,1

exemple	n°69	n°70	n°71	n°72	n°73
Fe ₂ O ₃ (%)	0,85	0,84	0,82	0,8	0,8
Co (ppm)	84	98	98	102	89
V ₂ O ₅ (ppm)					
Cr ₂ O ₃ (ppm)	85	92	115	135	153
FeO (%)	0,32	0,31	0,30	0,27	0,30
Fe ²⁺ /FeTot (%)	42	41	41	38	41
x	0,2553	0,2513	0,2517	0,2530	0,2554
y	0,2954	0,2892	0,2903	0,2909	0,2969
TLA 4mm (%)	43,66	41,69	41,87	42,22	43,43
TE 4mm (%)	27,63	27,53	27,96	29,77	28,86
T uvt 4mm (%)	18,64	18,94	19,49	19,67	19,96
Selectivité	1,58	1,51	1,50	1,42	1,50
lambda (nm)	486,3	485,3	485,5	485,5	486,6
pureté (%)	22,2	24,2	24,0	23,4	22,0

exemple	n°74	n°75
Fe ₂ O ₃ (%)	0,83	0,825
Co (ppm)	94	95
V ₂ O ₅ (ppm)		120
Cr ₂ O ₃ (ppm)	172	40
FeO (%)	0,30	0,28
Fe ²⁺ /FeTot (%)	40	38
x	0,2546	0,2548
y	0,2970	0,2902
TLA 4mm (%)	42,09	43,41
TE 4mm (%)	28,12	29,90
T uvt 4mm (%)	19,08	18,56
Selectivité	1,50	1,45
lambda (nm)	486,7	485,1
pureté (%)	22,3	22,9

REVENDICATIONS

1. Verre sodo-calcique coloré qui comprend :

- du fer en une quantité qui, exprimée en poids d'oxyde Fe_2O_3 par rapport au poids total de verre, est comprise entre 0,5 et 0,9% (quantité de fer total),
- 5 - du fer ferreux en une quantité qui, exprimée en poids d'atomes de Fe^{2+} par rapport au poids total des atomes de fer présents dans le verre, est comprise entre 25 et 45% (rapport Fe^{2+}/Fe total),
- du cobalt en une quantité qui, exprimée en poids de Co par rapport au poids total de verre est d'au moins 5 parts par million,
- 10 - du chrome et/ou du vanadium

et le verre présente:

- une transmission lumineuse, mesurée sous illuminant A et calculée pour une épaisseur de 4 mm, comprise entre 20 et 60% (TLA4),
- une transmission énergétique, mesurée selon la distribution Moon et
- 15 calculée pour une épaisseur de 4 mm, comprise entre 10 et 50% (TE4) et
- une longueur d'onde dominante en transmission λ_D inférieure à 491 nm.

2. Verre sodo-calcique coloré selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de fer total est inférieure ou égale à 0,89%, de préférence inférieure ou égale à 0,88%.

20 3. Verre sodo-calcique coloré selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la quantité de fer total est d'au moins 0,7%, de préférence au moins 0,75%.

4. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la quantité de cobalt, est inférieure ou égale à 300 parts

25 par million.

5. Verre sodo-calcique selon la revendication 4, caractérisé en ce que la quantité de cobalt est comprise entre 20 et 200 parts par million, de préférence entre 60 et 120 parts par million.

6. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications 1 à 5,

30 caractérisé en ce que la quantité de chrome est supérieure à 10 parts par million, de préférence supérieure à 20 parts par million, exprimé en poids de Cr_2O_3 par rapport au poids total de verre.

7. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la quantité de chrome est inférieure ou égale à 300 parts

par million, de préférence inférieure ou égale à 250 parts par million, exprimé en poids de Cr_2O_3 par rapport au poids total de verre.

8. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le verre comprend du vanadium en une quantité qui, exprimée en poids de V_2O_5 par rapport au poids total de verre est comprise entre 50 et 500 parts par million.

9. Verre sodo-calcique coloré selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que sa transmission lumineuse TLA4 est comprise entre 25 et 55%, de préférence entre 38 et 52%.

10. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que sa transmission énergétique TE4 est comprise entre 15 et 40%, de préférence entre 22 et 34%.

11. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une sélectivité supérieure à 1,2, de préférence supérieure à 1,35.

12. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que sa longueur d'onde dominante en transmission λ_D est inférieure ou égale à 490 nm.

13. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que sa pureté d'excitation en transmission est supérieure à 5%, de préférence supérieure à 10%.

14. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient moins de 2%, de préférence moins de 1% de titane, exprimée en poids de TiO_2 par rapport au poids total de verre.

15. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient moins de 0,1% de titane, exprimée en poids de TiO_2 par rapport au poids total de verre.

16. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient moins de 2% de préférence moins de 1% de cérium, exprimé en poids de CeO_2 par rapport au poids total de verre.

17. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient moins de 200 parts par million, de préférence moins de 100 parts par million, de nickel, exprimée en poids de NiO par rapport au poids total de verre.

18. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient moins de 1500 parts per million,

de préférence moins de 500 parts par million, de manganèse exprimé en poids de MnO_2 par rapport au poids total de verre.

5 19. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient plus de 2% en poids d'oxyde de magnésium MgO par rapport au poids total de verre.

20. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient moins de 30 parts par million de sélénium, de préférence moins de 10 parts par million en poids de Se par rapport au poids total de verre.

10 21. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'une couche.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/06861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C03C3/087 C03C4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 816 296 A (PPG INDUSTRIES INC) 7 January 1998 (1998-01-07) examples 101,106,109,130,150 page 2, line 29 - line 39 page 3, line 57 - line 58 page 5, line 1 - line 2 page 18, line 3 - line 7 ---	1-21
X	GB 2 289 273 A (GLAVERBEL) 15 November 1995 (1995-11-15) examples 1-4,6 ---	1-21
X	US 5 688 727 A (SHELESTAK LARRY J ET AL) 18 November 1997 (1997-11-18) examples 15-23; tables 5,7 ---	1-21
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2001

Date of mailing of the international search report

06/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Somann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/06861

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 01 17920 A (PPG IND OHIO INC) 15 March 2001 (2001-03-15) examples 101,106,109,130,150 ---	1-21
A	JP 11 217234 A (ASAHI GLASS CO LTD) 10 August 1999 (1999-08-10) examples 4,7 ---	1-21
A	JP 10 095632 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 14 April 1998 (1998-04-14) example 5 ---	1-21
A	GB 2 315 487 A (PILKINGTON PLC) 4 February 1998 (1998-02-04) examples 1-4 ---	1-21
A	EP 0 849 233 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 24 June 1998 (1998-06-24) Comparative example 3 ---	1-21
A	EP 0 798 271 A (ASAHI GLASS CO LTD) 1 October 1997 (1997-10-01) example 3 ---	1-21
A	EP 0 803 479 A (ASAHI GLASS CO LTD) 29 October 1997 (1997-10-29) examples 15-23; tables 5,7 examples 8,9,21,22 ---	1-21
A	US 5 545 596 A (ALVAREZ CASARIEGO PEDRO ET AL) 13 August 1996 (1996-08-13) example 4 -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/06861

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0816296	A	07-01-1998	AT 199369 T	15-03-2001
			AU 691144 B2	07-05-1998
			AU 2843797 A	05-02-1998
			BR 9702552 A	10-11-1998
			CA 2209122 A1	02-01-1998
			CN 1176230 A	18-03-1998
			DE 69704136 D1	05-04-2001
			DE 69704136 T2	02-08-2001
			DK 816296 T3	26-03-2001
			EP 0816296 A1	07-01-1998
			EP 0936197 A1	18-08-1999
			ES 2157499 T3	16-08-2001
			JP 3170225 B2	28-05-2001
			JP 10114539 A	06-05-1998
			JP 2001220171 A	14-08-2001
			KR 241647 B1	01-02-2000
			NZ 328222 A	25-03-1998
GB 2289273	A	15-11-1995	LU 88486 A1	01-12-1995
			AU 690963 B2	07-05-1998
			AU 1797095 A	16-11-1995
			BE 1009686 A3	01-07-1997
			BR 9501695 A	12-12-1995
			CA 2148954 A1	12-11-1995
			CH 689979 A5	29-02-2000
			CZ 9501205 A3	14-02-1996
			DE 19517121 A1	16-11-1995
			ES 2123373 A1	01-01-1999
			FR 2719838 A1	17-11-1995
			IT T0950346 A1	13-11-1995
			JP 3127194 B2	22-01-2001
			JP 8059287 A	05-03-1996
			NL 1000336 C2	12-02-1997
			NL 1000336 A1	13-11-1995
			PT 101699 A ,B	29-12-1995
			SE 511206 C2	23-08-1999
			SE 9501727 A	12-11-1995
			US 5728471 A	17-03-1998
US 5688727	A	18-11-1997	AU 685370 A1	15-01-1998
			BR 9702479 A	15-09-1998
			CA 2206826 A1	17-12-1997
			CN 1172777 A	11-02-1998
			DE 814064 T1	07-06-2001
			EP 1132350 A1	12-09-2001
			EP 0814064 A1	29-12-1997
			JP 10067538 A	10-03-1998
			KR 276130 B1	15-12-2000
			NZ 314790 A	24-09-1998
WO 0117920	A	15-03-2001	AU 6780500 A	10-04-2001
			WO 0117920 A1	15-03-2001
JP 11217234	A	10-08-1999	NONE	
JP 10095632	A	14-04-1998	NONE	
GB 2315487	A	04-02-1998	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/06861

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0849233	A	24-06-1998	JP	10182183 A	07-07-1998
			EP	0849233 A1	24-06-1998
			US	5998316 A	07-12-1999
EP 0798271	A	01-10-1997	JP	9315835 A	09-12-1997
			EP	0798271 A1	01-10-1997
			US	5905047 A	18-05-1999
EP 0803479	A	29-10-1997	DE	69613346 D1	19-07-2001
			EP	0803479 A1	29-10-1997
			US	6071840 A	06-06-2000
			WO	9717303 A1	15-05-1997
US 5545596	A	13-08-1996	FR	2682101 A1	09-04-1993
			US	5582455 A	10-12-1996
			AT	156103 T	15-08-1997
			AT	201191 T	15-06-2001
			CA	2097189 A1	04-04-1993
			CZ	9301210 A3	18-05-1994
			CZ	286111 B6	12-01-2000
			DE	69221244 D1	04-09-1997
			DE	69221244 T2	19-03-1998
			DK	536049 T3	09-03-1998
			DK	768284 T3	20-08-2001
			EP	0536049 A1	07-04-1993
			EP	0768284 A2	16-04-1997
			ES	2107515 T3	01-12-1997
			ES	2158987 T3	16-09-2001
			WO	9307095 A1	15-04-1993
			JP	6503300 T	14-04-1994
			KR	253606 B1	15-04-2000
			PL	299429 A1	21-03-1994
			PL	170583 B1	31-01-1997
			SK	70593 A3	06-10-1993
			US	5985780 A	16-11-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der Internationale No

PCT/EP 01/06861

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C03C3/087 C03C4/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 816 296 A (PPG INDUSTRIES INC) 7 janvier 1998 (1998-01-07) exemples 101, 106, 109, 130, 150 page 2, ligne 29 - ligne 39 page 3, ligne 57 - ligne 58 page 5, ligne 1 - ligne 2 page 18, ligne 3 - ligne 7	1-21
X	GB 2 289 273 A (GLAVERBEL) 15 novembre 1995 (1995-11-15) exemples 1-4, 6	1-21
X	US 5 688 727 A (SHELESTAK LARRY J ET AL) 18 novembre 1997 (1997-11-18) exemples 15-23; tableaux 5, 7	1-21
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 octobre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/11/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Somann, K

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der Internationale No

PCT/EP 01/06861

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	WO 01 17920 A (PPG IND OHIO INC) 15 mars 2001 (2001-03-15) exemples 101, 106, 109, 130, 150 ----	1-21
A	JP 11 217234 A (ASAHI GLASS CO LTD) 10 août 1999 (1999-08-10) exemples 4, 7 ----	1-21
A	JP 10 095632 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 14 avril 1998 (1998-04-14) exemple 5 ----	1-21
A	GB 2 315 487 A (PILKINGTON PLC) 4 février 1998 (1998-02-04) exemples 1-4 ----	1-21
A	EP 0 849 233 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 24 juin 1998 (1998-06-24) Comparative example 3 ----	1-21
A	EP 0 798 271 A (ASAHI GLASS CO LTD) 1 octobre 1997 (1997-10-01) exemple 3 ----	1-21
A	EP 0 803 479 A (ASAHI GLASS CO LTD) 29 octobre 1997 (1997-10-29) exemples 15-23; tableaux 5, 7 exemples 8, 9, 21, 22 ----	1-21
A	US 5 545 596 A (ALVAREZ CASARIEGO PEDRO ET AL) 13 août 1996 (1996-08-13) exemple 4 -----	1-21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dei Internationale No
PCT/EP 01/06861

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0816296	A	07-01-1998	AT 199369 T	15-03-2001
			AU 691144 B2	07-05-1998
			AU 2843797 A	05-02-1998
			BR 9702552 A	10-11-1998
			CA 2209122 A1	02-01-1998
			CN 1176230 A	18-03-1998
			DE 69704136 D1	05-04-2001
			DE 69704136 T2	02-08-2001
			DK 816296 T3	26-03-2001
			EP 0816296 A1	07-01-1998
			EP 0936197 A1	18-08-1999
			ES 2157499 T3	16-08-2001
			JP 3170225 B2	28-05-2001
			JP 10114539 A	06-05-1998
			JP 2001220171 A	14-08-2001
			KR 241647 B1	01-02-2000
			NZ 328222 A	25-03-1998
GB 2289273	A	15-11-1995	LU 88486 A1	01-12-1995
			AU 690963 B2	07-05-1998
			AU 1797095 A	16-11-1995
			BE 1009686 A3	01-07-1997
			BR 9501695 A	12-12-1995
			CA 2148954 A1	12-11-1995
			CH 689979 A5	29-02-2000
			CZ 9501205 A3	14-02-1996
			DE 19517121 A1	16-11-1995
			ES 2123373 A1	01-01-1999
			FR 2719838 A1	17-11-1995
			IT T0950346 A1	13-11-1995
			JP 3127194 B2	22-01-2001
			JP 8059287 A	05-03-1996
			NL 1000336 C2	12-02-1997
			NL 1000336 A1	13-11-1995
			PT 101699 A ,B	29-12-1995
			SE 511206 C2	23-08-1999
			SE 9501727 A	12-11-1995
			US 5728471 A	17-03-1998
US 5688727	A	18-11-1997	AU 685370 A1	15-01-1998
			BR 9702479 A	15-09-1998
			CA 2206826 A1	17-12-1997
			CN 1172777 A	11-02-1998
			DE 814064 T1	07-06-2001
			EP 1132350 A1	12-09-2001
			EP 0814064 A1	29-12-1997
			JP 10067538 A	10-03-1998
			KR 276130 B1	15-12-2000
			NZ 314790 A	24-09-1998
WO 0117920	A	15-03-2001	AU 6780500 A	10-04-2001
			WO 0117920 A1	15-03-2001
JP 11217234	A	10-08-1999	AUCUN	
JP 10095632	A	14-04-1998	AUCUN	
GB 2315487	A	04-02-1998	AUCUN	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der Internationale No
PCT/EP 01/06861

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0849233	A	24-06-1998	JP 10182183 A	07-07-1998
			EP 0849233 A1	24-06-1998
			US 5998316 A	07-12-1999
EP 0798271	A	01-10-1997	JP 9315835 A	09-12-1997
			EP 0798271 A1	01-10-1997
			US 5905047 A	18-05-1999
EP 0803479	A	29-10-1997	DE 69613346 D1	19-07-2001
			EP 0803479 A1	29-10-1997
			US 6071840 A	06-06-2000
			WO 9717303 A1	15-05-1997
US 5545596	A	13-08-1996	FR 2682101 A1	09-04-1993
			US 5582455 A	10-12-1996
			AT 156103 T	15-08-1997
			AT 201191 T	15-06-2001
			CA 2097189 A1	04-04-1993
			CZ 9301210 A3	18-05-1994
			CZ 286111 B6	12-01-2000
			DE 69221244 D1	04-09-1997
			DE 69221244 T2	19-03-1998
			DK 536049 T3	09-03-1998
			DK 768284 T3	20-08-2001
			EP 0536049 A1	07-04-1993
			EP 0768284 A2	16-04-1997
			ES 2107515 T3	01-12-1997
			ES 2158987 T3	16-09-2001
			WO 9307095 A1	15-04-1993
			JP 6503300 T	14-04-1994
			KR 253606 B1	15-04-2000
			PL 299429 A1	21-03-1994
			PL 170583 B1	31-01-1997
			SK 70593 A3	06-10-1993
			US 5985780 A	16-11-1999